

# Перст

Информационный бюллетень

перспективные технологии  
наноструктуры сверхпроводники фуллерены

Том 30, выпуск 9

сентябрь 2023 г.



Светопись <https://picworld.ru/?p=13677>

Черноголовка

**НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ****Наноструктурные поверхности для пассивного охлаждения цветных объектов**

Для снижения нагрева различных объектов (зданий, автомобилей и др.) необходимо снизить поглощение солнечного излучения. Различные стратегии пассивного охлаждения разработаны для белых или бесцветных вариантов, но они не подходят для многих окрашенных объектов, например, для голубых или зеленых, поскольку очень трудно избежать поглощения света нежелательных длин волн. Исследователи ведут активные поиски способов структурной окраски для охлаждения ниже температуры окружающей среды и сохранения при этом нужного цвета в широком диапазоне углов наблюдения. Один из новых интересных вариантов – наноструктурные поверхности для пассивного охлаждения – недавно предложили исследователи из Shenzhen Univ. и Shanghai Jiao Tong Univ. (Китай), вдохновлённые голубыми бабочками *Morpho* [1]. Об этих бабочках, чью голубую окраску обеспечивают не поглощающие пигменты, а оптические явления в наноструктуре крыльев, не раз рассказывал Перст, например [2,3].

Охлаждающая поверхность, разработанная китайскими авторами, состоит из трёх основных частей: многослойной структуры плёнок  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , разупорядоченного слоя из шероховатого матового стекла и  $\text{Ag}$  зеркала (рис. 1).

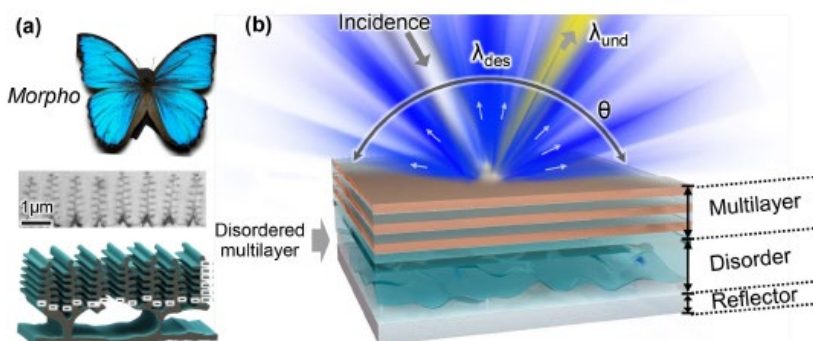


Рис. 1. Охлаждающая поверхность с многослойной и разупорядоченной структурами, навеянными бабочкой *Morpho Menelaus*. (a) - Фотография бабочки, SEM изображения и схема чешуек. (b) - Структура биомиметической голубой охлаждающей краски, состоящей из многослойной части, матового стекла и отражающего  $\text{Ag}$  зеркала.  $\lambda_{\text{des}}$  - желательный (desired) голубой цвет,  $\lambda_{\text{und}}$  - нежелательный (undesired) жёлтый цвет.

Структуру слоёв  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  авторы [1] оптимизировали так, чтобы она полностью отражала нежелательный жёлтый цвет

И далее ...

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

- 4 Новые материалы для водородной энергетики

**ФОТОНИКА**

- 5 Парикмахерская для света: генерация оптических частотных гребенок на любой вкус с помощью акустооптики
- 7 Светопись в эпоху PeLED

**ОБЗОРЫ**

- 8 Ван-дер-ваальсовы мультиферроики

и максимально пропускала желательный голубой цвет.

Прошедший голубой цвет диффузно отражается разупорядоченным шероховатым матовым стеклом, а Ag зеркало внизу полностью отражает солнечное излучение, предотвращая нагрев объекта.

Поверхность имеет насыщенный (100%) голубой цвет в диапазоне углов обзора  $\pm 60^\circ$  и обеспечивает охлаждение на  $2^\circ\text{C}$  по отношению к температуре окружающей среды. Угол обзора можно регулировать, меняя шероховатость матового стекла. Слой  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  нанесены методом электронно-лучевого испарения на кварц, но при использовании подложки из полиэтилена вся структура будет гибкой. SEM изображения сечений слоёв показаны на рис. 2.

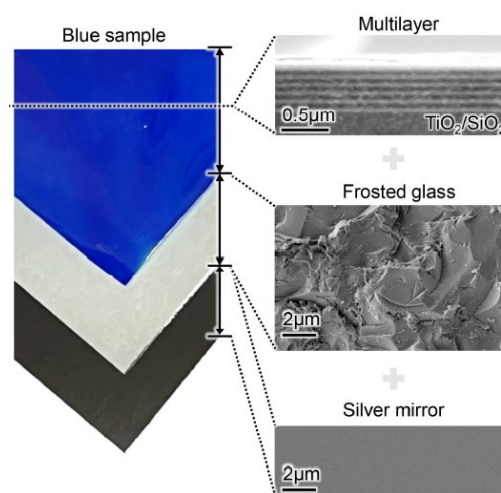


Рис. 2. Фотография (вид сверху) и SEM изображения сечений трёх частей охлаждающего образца голубого цвета

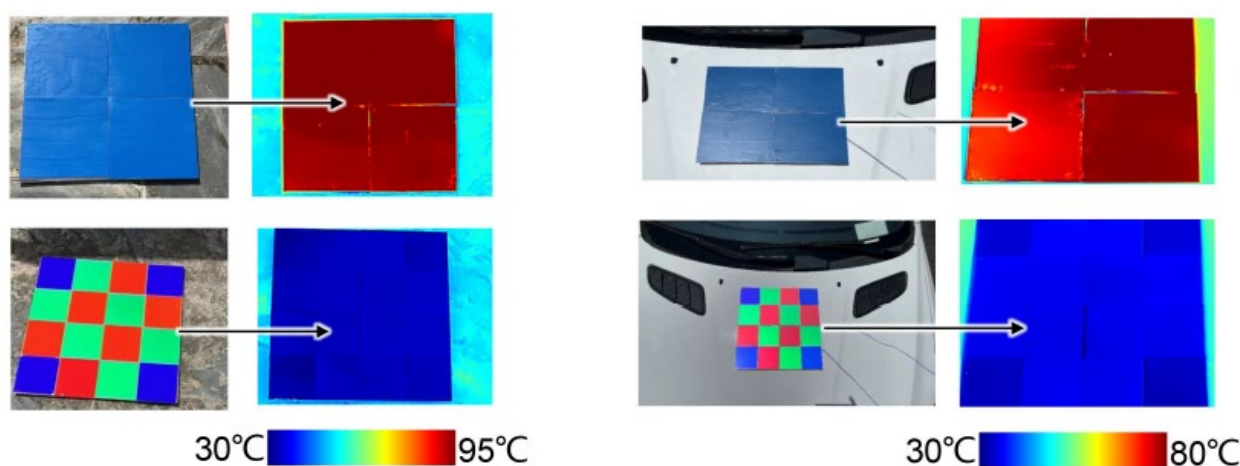


Рис. 3. Сравнение нагрева для обычной краски (вверху) и охлаждающих цветных поверхностей (внизу). Приведены обычные и инфракрасные фотографии образцов размером  $36 \text{ см}^2$ , помещенных на крышу здания (слева) и на автомобиль (справа) в условиях солнечного освещения в полдень.

Использование такой “краски” вместо обычной по подсчету авторов [1] ежегодно может спасти 1377 МДж энергии на квадратный метр (в метеоусловиях Шеньчжэна, в университете которого работают авторы). Ученые создали образцы и других цветов (например, зелёные и красные). Сравнение нагрева обычной краски и охлаждающих образцов на крыше здания и поверхности автомобиля показано на рис. 3.

Расчеты исследователей [1] показали, что дальнейшая оптимизация фотонной структуры, включая замену Ag зеркала на многослойный диэлектрик, может привести к ещё более эффективному охлаждению – на  $10^\circ\text{C}$  по отношению к температуре окружающей среды.

По мнению авторов, разработанная технология важна для обеспечения устойчивой энергетики и углеродной нейтральности.

О. Алексеева

1. *W.Wang et al., Optica* **10**, 1059 (2023).
2. *ПерсТ* **30**, вып. 6, с.1 (2023).
3. *ПерсТ* **19**, вып. 24, с.3 (2012).

## МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

### Новые материалы для водородной энергетики

Вопросы климата и экологии привлекают все большее внимание населения планеты. Изменение климата, вызванное деятельностью человека, является причиной опасных и широко-масштабных нарушений в природе, и оно затрагивает жизни миллиардов людей во всем мире. В связи с этим возрастает интерес к водородной энергетике, так как водород является более чистой альтернативой традиционному топливу и способен заменить его во многих отраслях промышленности, в том числе в энергетике. В связи с этим поиск новых твердых материалов – контейнеров водорода – актуальная задача водородной энергетики, поскольку они необходимы для безопасного хранения и транспортировки водорода при более высокой удельной плотности по сравнению с хранением сжиженного газа в металлических резервуарах. Такие материалы должны характеризоваться большим содержанием водорода (более 6 мас. %) и состоять из недорогих элементов, которые можно использовать на практике. Не менее важным свойством такого материала является высвобождение водорода при близком к нормальному давлению в интервале температур 10–100°C. Наиболее перспективными для решения задачи хранения и транспортировки водорода представляются твердые материалы и гидриды, в которых водород находится в молекулярной форме и связан с атомами-хозяевами ван-дер-ваальсовым взаимодействием, что улучшает кинетику адсорбции/десорбции водорода.

Ученые из Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН предложили использовать в качестве модельных материалов кварцевое стекло ( $\text{SiO}_2$ ) и сложносоставные кварцевые сферы микронных и субмикронных размеров (опаловые матрицы  $\text{SiO}_2$ ). Известно, что в оптически прозрачном кварцевом стекле возможно растворение большого количества водорода в молекулярной форме (до 0.7 молей  $\text{H}_2$  на один моль  $\text{SiO}_2$ ) [1]. Это позволило впервые применить спектроскопию комбинационного рассеяния (рамановскую спектроскопию) для оценки количества водорода, и исследовать термическую стабильность, энергию активации и характерные времена распада водородсодержащих твердых растворов при нормальном давлении в зависимости от химического состава

ва стеклов, площади удельной поверхности и структуры. Полученные спектры в одном и том же диапазоне частот содержали линии кварцевого стекла и интенсивные вращательные линии молекулярного водорода. Сравнение интенсивности линий водорода и линий кварцевого стекла в зависимости от времени, позволило оценить изменения количества водорода и исследовать термическую стабильность через определение энергии активации и характерные времена распада водородсодержащих твердых растворов, а также разделить процесс выхода водорода с поверхности образцов и диффузию водорода внутри образца [2] (рис. 1). С помощью рамановской спектроскопии удалось определить энергию активации отрыва водорода от поверхности образца.

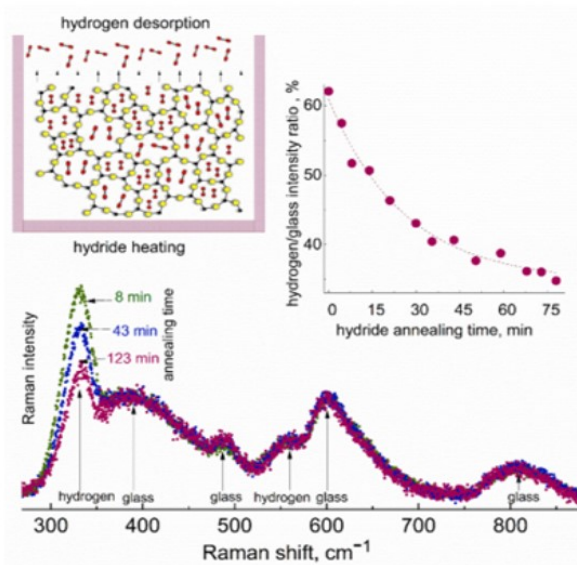


Рис. 1. Вверху – схематическое изображение молекул водорода в кварцевом стекле. Водород обозначен красными точками, частицы  $\text{SiO}_2$  – зелеными. Внизу – рамановский спектр гидрированного кварцевого стекла в разные промежутки времени. В правом верхнем углу – изменение относительной интенсивности ротационной моды  $\text{H}_2$  от времени.

Полученные экспериментальные данные, позволили оценить, что содержание водорода в гидридах кварцевого стекла должно уменьшаться вдвое за 17 лет хранения при температуре жидкого азота или за 10 секунд при комнатной температуре. Однако, при температуре жидкого азота в образце большого размера (около 1 мм) распад твердых растворов осложняет диффузия водорода в объеме образца, энергия активации которой ( $E_a=0.52$  эВ) гораздо выше энергии активации выхода водорода с поверхности образца ( $E_a=0.16$  эВ). В результате количество водорода в кварцевом стекле при

температуре жидкого азота будет уменьшаться вдвое за гораздо больший промежуток времени, за несколько сотен лет.

Для изучения влияния площади удельной поверхности были проведены экспериментальные исследования на опаловых матрицах, состоящих из сложносоставных сфер диаметром 1600 нм [3]. Содержание водорода в них оказалось выше, чем в кварцевом стекле (0.8 молей  $H_2$  на один моль  $SiO_2$ ). Это обусловлено тем, что часть водорода в них содержится не только в межатомных полостях, как в кварцевом стекле, но и между составляющими сферу субмикронными частицами. Анализ полученных спектров показал, что водород, присутствующий между субмикронными частицами находится в газообразном состоянии (рис. 2).

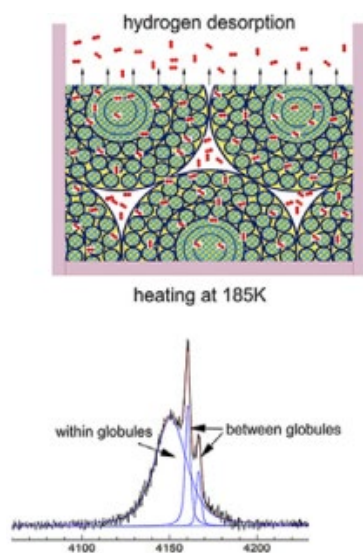


Рис. 2. Вверху – схематическое изображение опаловых матриц, насыщенных водородом. Водород обозначен красными точками, частицы  $SiO_2$  – зелеными. Внизу – рамановский спектр молекулы водорода в опаловых матрицах.

Несмотря на это, величины энергии активации отрыва водорода с поверхности кварцевого стекла и опаловых матриц совпали. Согласно расчетам, содержание водорода в опаловой матрице, составленной из частиц диаметром 1600 нм, уменьшится вдвое примерно через 16 лет хранения при температуре жидкого азота, а при комнатной температуре это произойдет в течение 5 с. При этом, учитывая малый размер частиц, влиянием диффузии в данном случае можно пренебречь. Общая нестабильность гидридов кварцевого стекла и опаловой матрицы при комнатной температуре связана со слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием молекул водорода с атомами кремния и кислорода.

Таким образом, полученные результаты показали, что для длительного хранения молекулярного водорода при температурах близких к температуре жидкого азота, необходимы массивные образцы с малой площадью удельной поверхности. В то же время, для увеличения объема хранения водорода необходимо, наоборот, увеличить удельную поверхность материала-контейнера.

О. Камынина

1. K.P.Meletov, V.S.Efimchenko, *Int. J. Hydrog. Energy* **46**, 24501 (2021).

2. K.P.Meletov, V.S.Efimchenko, *Chem. Phys. Lett.* **793**, 139477 (2022).

3. K.P.Meletov et al., *Int. J. Hydrog. Energy* **48**, 14337(2023).

## ФОТОНИКА

### *Парикмахерская для света: генерация оптических частотных гребенок на любой вкус с помощью акустооптики*

Оптические частотные гребенки – одна из наиболее модных тем последнего десятилетия в области фотоники (см. заметку в ПерсТ [1]). Создание оптических частотных гребенок с различными расстояниями между “зубцами” является актуальной задачей, и работы в этой области вызывают несомненный интерес. Акустооптическое взаимодействие – дифракция света на периодической решетке, создаваемой в кристалле ультразвуковой волной – позволяет создавать разнообразные перестраиваемые оптические приборы. Вполне логично задействовать акустооптическое взаимодействие для получения и модификации оптических частотных гребенок. Ученые из МГУ и Российского квантового центра продемонстрировали возможность создания гребенок с двумя и даже четырьмя системами “зубцов” с помощью перестраиваемого акустооптического фильтра [2]

Генерация гребенок может происходить в так называемых безмодовых лазерах с обратной связью со сдвигом частоты (frequency-shifted feedback (FSF) laser). Этот лазер состоит из лазера накачки, оптоволоконного кольца с усиливающей средой, и системы обратной связи, сдвигающей частоту света (рис. 1). Акустооптический фильтр входит в систему обратной связи. При акустооптической дифракции частота дифрагированного света сдвигается вниз на частоту звуковой волны. При многократном прохождении света через кольцо формируется система коротких импульсов, спектр которых

представляет собой эквидистантные по частоте пики, то есть оптическую частотную гребенку.

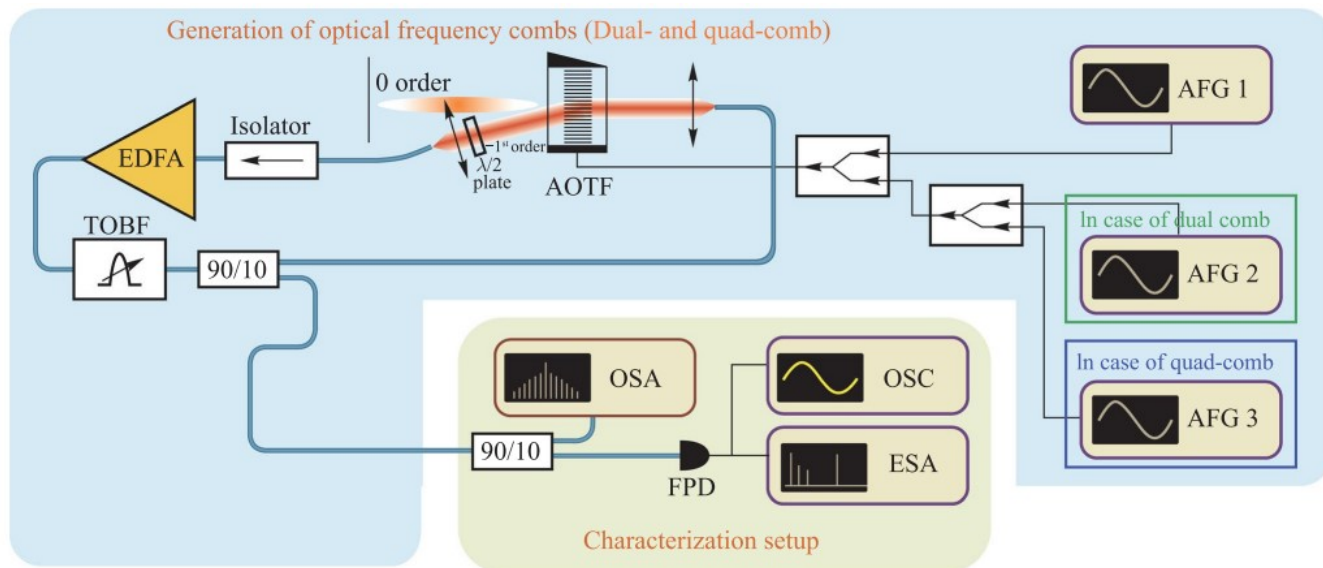


Рис. 1. Экспериментальная установка (AOTF – акустооптический перестраиваемый фильтр, AFG – генераторы акустических частот, TOBF – оптический фильтр, EDFA – эрбиевый волоконный усилитель, OSA – оптический спектроанализатор, ESA – спектроанализатор электрического сигнала, FPD – фотодетектор, OSC – осциллограф).

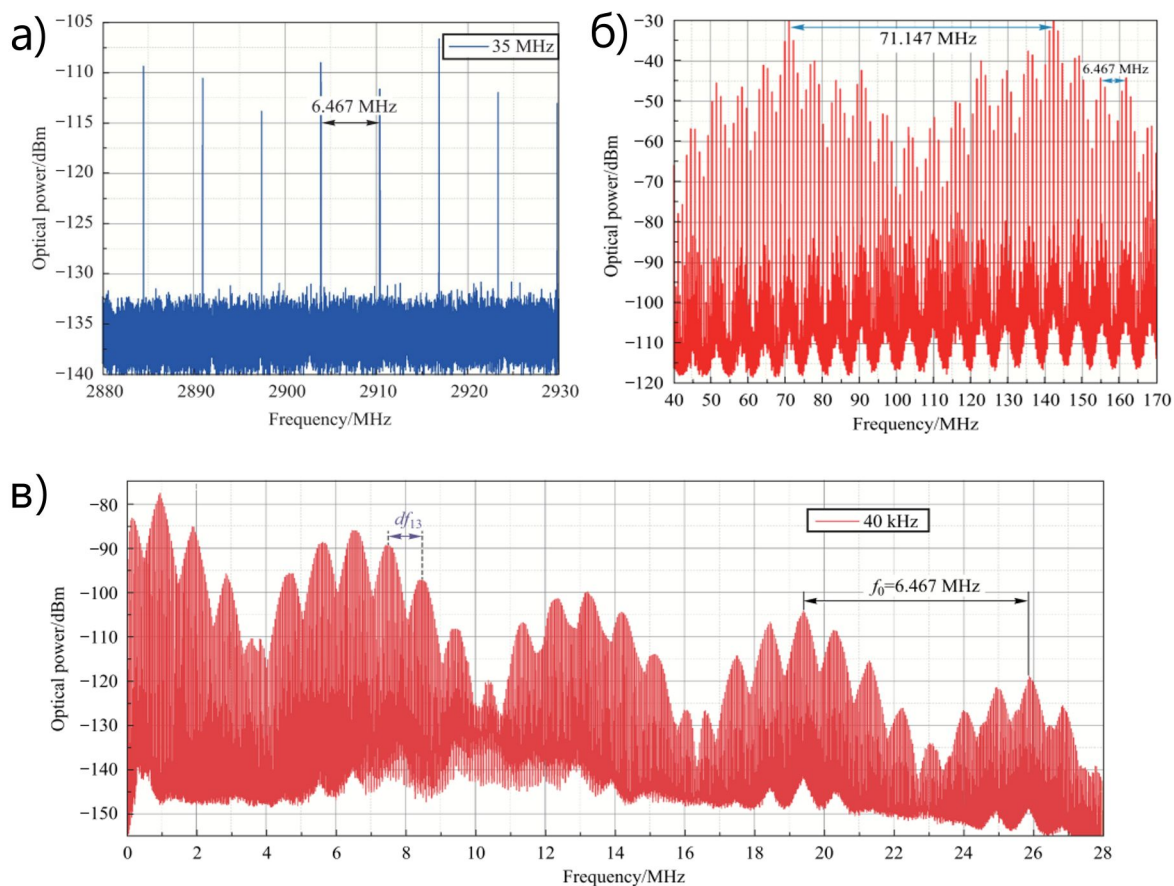


Рис. 2. Спектры мощности оптических частотных гребенок: а) – одночастотная; б) – двухчастотная; в) – четырехчастотная.

На пьезопреобразователь акустооптического фильтра можно подать как акустическую волну

одной частоты, так и нескольких частот. При подаче смешанного акустического сигнала свет

дифрагирует на каждой частоте независимо, и получаются волны с различными частотными сдвигами. Эти волны усиливаются волоконным усилителем и взаимодействуют с уже имеющимися в кольцевом резонаторе световыми волнами, формируя гребенки сложного вида.

На рис. 2 приведены различные варианты оптических частотных гребенок, генерируемые системой. Варьируя количество частот ультразвука, можно создавать двух- и четырехчастотные гребенки.

Таким образом, акустооптическое взаимодействие позволяет создать компактный перестраиваемый прибор, генерирующий частотные гребенки самых разных вариантов, что несомненно, будет востребовано во множестве приложений.

3. Пятакова

1. [ПерсТ 28, вып. 3/4, с. 4 \(2021\).](#)

2. [S.N.Mantsevich et al., Front. Optoelectron. 16, 21 \(2023\).](#)

## Светопись в эпоху PeLED

“Светописью” в России середины XIX века называли фотографию вообще, но позднее область применения термина сузилась до узко-профессионального: так теперь называют особый прием “световой живописи” при съемке с большой выдержкой и движущимся источником света.

По-другому осмыслить это слово позволяет исследование ученых из Washington Univ. in St. Louis и Florida State Univ. (США) [1]: им удалось создать технологию, с помощью которой перовскитные светодиоды (PeLED) могут буквально рисовать шариковой ручкой на произвольной поверхности.

Эта работа является развитием технологии струйной печати светодиодов: главной проблемой, с которой столкнулись изобретатели, была неровность поверхности бумаги и других повседневных материалов, на которые хотелось бы нанести светодиодные чернила. Поэтому первым этапом является подготовка ровной поверхности путем нанесения с помощью шариковой ручки слоя специального полимера, на нем уже рисуют слой перовскита и вспомогательные слои – буферный полимер и электрод из серебряных нанонитей (рис. 1а).

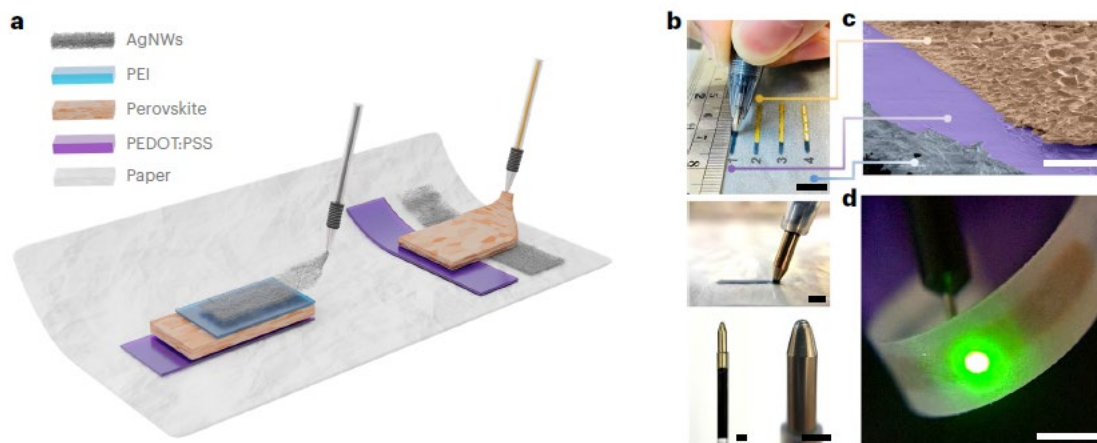


Рис. 1. Рисование светодиодами: а) – схематическое изображение процесса нанесения слоев: paper – бумага или другая основа (ткань, виниловая перчатка и т.п.); PEDOT:PSS (поли(3,4-этилендиокситиофен)поли(стиролсульфонат) – слой полимера, создающий ровную поверхность для нанесения слоя перовскита (perovskite) – активной среды, излучающей свет, PEI – буферный слой из полиэтиленimina; AgNWs – проводящий слой из серебряных нанонитей;

б) – нанесение слоев шариковой ручкой (масштабные отрезки 1 см (вверху) и 2 мм (в середине и внизу));  
 в) – электронная фотография в условных цветах: 1) – PEDOT:PSS, 2) – перовскит, 3) – буфер из PEI, 4) – AgNWs (масштабный отрезок – 100 мкм);  
 д) – согнутая полоска бумаги, с нарисованным светодиодом, запитанным от батарейки-“таблетки” 3,6 В.

Перовскит, играющий роль активной среды светодиода, описывается общей формулой  $(MA)PbX_3$ , где MA – метиламин  $CH_3NH_2$ , X – элемент из группы галогенов – Cl, Br, I. Подбор

галогенов позволяет получать практически любой оттенок излучения видимого диапазона: йод, вопреки своему греческое названию (ιώδης – фиолетовый), отвечает за красную границу

спектра, бром дает зеленый цвет излучения, а при замещении брома хлором в различных пропорциях можно получить все синие и фиолетовые оттенки (рис. 2а).

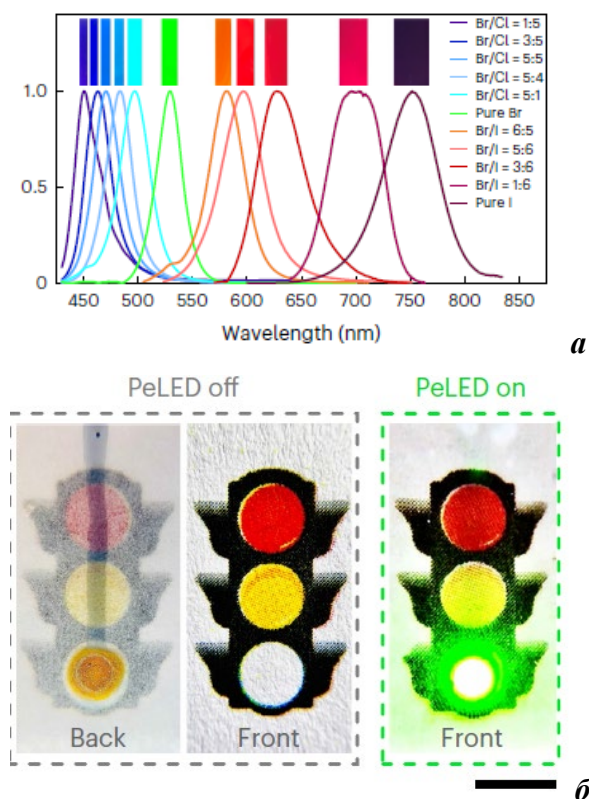


Рис. 2. *а* – спектры перовскитных светодиодов (MA)PbX<sub>3</sub> с различным составом галогенов в позициях X; *б* – светофор, напечатанный на бумаге в выключенном (PeLED off) и включенном (PeLED on) состояниях (масштабный отрезок 5 мм).

Авторы [1] рисуют радужные перспективы использования “eco-friendly” ручек со светодиодными чернилами. Отдавая должное изобретению, не удержимся, однако, от ряда вопросов:

- так ли прост процесс рисования, если он требует нанесения нескольких слоев?
- можно ли считать перовскиты на основе свинца экологичными?
- и главное: если нужны светящиеся чернила, то не проще ли рисовать люминесцентными маркерами, чернила которых не требуют никакого электрического питания, а лишь подсветки белым светом?

А. Пятаков

1. J.Zhao et al., *Nat. Photonics*. (2023). <https://doi.org/10.1038/s41566-023-01266-1>
2. J.Zhao et al., *Adv. Mater.* **33**, 2102095 (2021).

## ОБЗОРЫ

### Ван-дер-ваальсовы мультиферроики

2D-магнетики — атомарно-тонкие слои, сохраняющие магнитное упорядочение, с момента их открытия стали одной из самых ярких страниц физики магнитных явлений (см. например, две последние дорожные карты магнетизма [1,2], публикуемые IOP Science, каждые три года). Их также называют ван-дер-ваальсовыми (ВДВ) ферромагнетиками, так как взаимодействие между соседними слоями в объемном кристалле довольно слабое: подобно графену их слои легко отделить от поверхности объемного кристалла и снова прилепить за счет ван-дер-ваальсовых сил к новой подложке.

Недавно в журнале JMMM вышел краткий обзор, посвященный ван-дер-ваальсовым мультиферроикам [3] (статья доступна для скачивания до 8 ноября 2023 по [ссылке](#)). Как известно, в мультиферроиках магнитная, электрическая и механическая подсистемы кристалла оказываются тесно взаимосвязанными. Двумерные магнитные материалы заслуживают особого внимания по следующим причинам:

- в мультиферроиках большую роль играют поверхностные состояния и граница раздела фаз, а в ван-дер-ваальсовых материалах практически все атомы оказываются на поверхности или интерфейсе;
- в силу своей тонкопленочной геометрии эти материалы легко подвержены деформациям: пленки растягиваются, а при попытке сжать образуют морщины и складки, что обеспечивает многочисленные эффекты взаимосвязи с механической подсистемой кристалла;
- помимо трех “ферроидных” параметров порядка (намагниченность или антиферромагнитный вектор, электрическая поляризация и деформация) двумерные материалы демонстрируют особый тип упорядочения, связанный с дополнительной электронной степенью свободы – долиной. Эта спонтанная поляризация долины может служить механизмом связи между обычными параметрами ферроидного порядка или образовывать независимый материал триферроидного семейства.

В соответствии с перечисленными выше особенностями авторами [3] рассмотрены с общих симметричных позиций различные явления в двойных слоях ван-дер-ваальсовых антиферромагнетиков с антиферромагнитным упорядочением: линейный магнитоэлектрический



эффект, флексомагнитный эффект (намагниченность, вызванная изгибом рис. 1а) и опосредованную ферродолинным упорядочением связь между антиферромагнитным порядком и электрической поляризацией. Изгиб ван-дер-ваальсовых магнетиков также приводит к

пространственной модуляции спинового упорядочения (рис. 1б). Механизм этих явлений, связанных с изгибом, сводится к смещению магнитных ионов или лигандов из симметричных положений в кристаллической решетке.

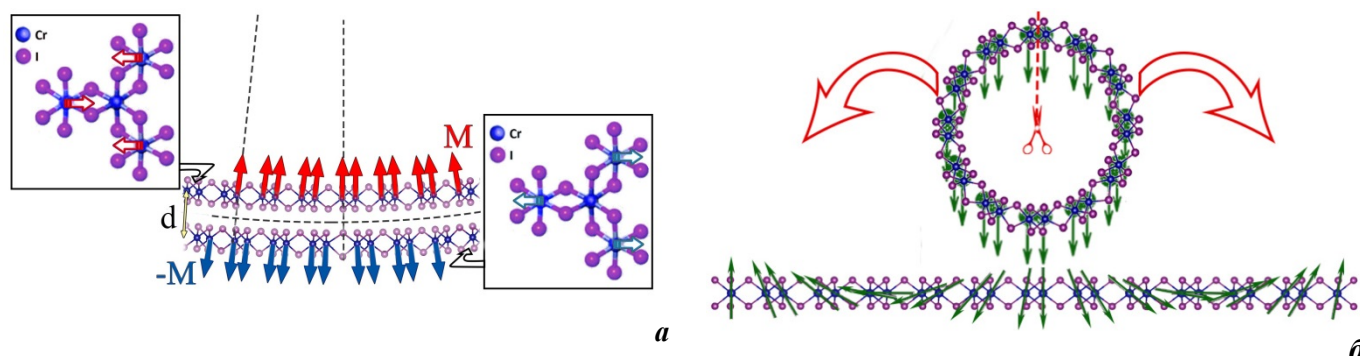


Рис. 1. Эффекты, вызванные изгибом ван-дер-ваальсовых магнетиков: **а** – возникновение некомпенсированной намагниченности при изгибе двойного слоя с антиферромагнитным упорядочением за счет разницы в обменном взаимодействии внутри верхнего сжатого и нижнего растянутого слоев; **б** – фаза типа “отвес”, возникающая в монослойных нанотрубках, меньших критического диаметра (~3нм): при разворачивании на плоскость эта фаза эквивалентна спиновой циклоиде с периодом, равным длине окружности.

1. D.Sander et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 363001 (2017).
2. E.Y.Vedmedenko et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53**, 453001 (2023).
3. A.Pyatakov, Z.Pyatakova, *JMMM*, 171255 (2023):  
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171255>

А. Пятаков, З. Пятакова

**Информационный бюллетень ПерсТ**  
**издается информационной группой ИФТТ РАН**

Главный редактор: И. Чугуева, e-mail: [ichugueva@yandex.ru](mailto:ichugueva@yandex.ru)

Научные редакторы К. Кугель, Ю. Метлин

В подготовке выпуска принимали участие О. Алексева, О. Камынина, А. Пятаков, З. Пятакова

Выпускающий редактор: И. Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64